

RF 스퍼터링법에 의한 BN박막 증착시 기판 바이어스전압의 영향에 관한 연구

이은국, 김도훈

연세대학교 공과대학 금속공학과

The Effect of Substrate Bias Voltage during the Formation of BN film by R. F. Sputtering Method.

E. K. Lee and T. H. Kim

Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei University.

134 Shinchondong, Seodaemunku, Seoul 120-749 Korea.

Abstract

In this work BN thin films were deposited on Si substrate by R. F. sputtering method at 200°C and in Ar+N₂ mixed gas atmosphere. In order to investigate the effect of ion bombardment on substrate for c-BN bonding, substrate bias voltage was applied. The optimum substrate bias voltage for c-BN bonding was determined by FTIR analysis on specimens which were deposited with various bias voltages. Then BN thin film was deposited with this optimum condition and its phase, morphology, chemical composition, and refractive index were compared with those of BN film which was deposited without bias voltage.

FTIR results showed that BN films deposited with substrate bias voltage were composed of mixed phases of c-BN and h-BN, while those deposited without bias voltage were h-BN only. When pure Ar gas was used for sputtering gas, BN films were delaminated easily from substrate in air, while when 10% N₂ gas was added to the sputtering gas, although c-BN specific infrared peak was reduced, delamination did not occur. GXR and TEM results showed that BN films were amorphous phases regardless of substrate bias voltage, and AES results showed that the chemical compositions of B/N were about 1.7~1.8. The refractive index of BN film deposited with bias voltage was higher than that without bias voltage. The reason is believed to be the existence of c-BN bonding in BN film and the higher density of film that deposited with the substrate bias voltage.

1. 서 론

질화 붕소(Boron nitride)는 실용적, 기초과학적

관점에서 매우 흥미로운 III-V족 화합물로서 탄소와 비슷하게 몇가지 상들을 가지고 있다. 대표적인 두가지는 흑연과 유사한 육방정 BN(h-BN)이고,

다른 하나는 다이아몬드와 유사한 입방정 BN(c-BN)이다. h-BN은 흑연과 유사하게 밀도가 낮고 부드럽지만, 비저항이 매우 높으며 열적, 화학적으로 매우 안정하다. c-BN은 비저항과 열적, 화학적 안정성외에도, 다이아몬드에 버금가는 높은 경도와 열전도도를 가지고 있다¹⁾. c-BN은 이렇게 열적, 기계적인 면에서 우수한 성질을 가지고 있기 때문에 다양한 응용분야가 기대되고 있다²⁾.

첫째로 다이아몬드에 비해 열적 안정성이 우수하고 고온에서 Fe와의 반응성이 적으므로, 강을 가공하는 공구의 내마모 코팅에 더 적합하다³⁾.

둘째로 열전도도가 높기 때문에 반도체 디바이스의 열방출체로 적합하다⁴⁾.

셋째로 wide bandgap 반도체로 응용할 수 있으며, 다이아몬드와 달리 n형, p형 두가지로 doping이 가능하다⁵⁾. 이외에도 light emitting p-n junction, X선 lithography용 mask⁶⁾, 적외선 투과창의 보호코팅 등으로 이용될 수 있다.

이처럼 c-BN의 우수한 성질과 다양한 응용분야 때문에 박막 형태로 c-BN을 얻기 위해 현재 많은 연구가 진행되고 있다.

Wada 등은 이온빔을 이용한 증착방법으로 c-BN박막을 증착하였고⁶⁾, Zhang 등은 PECVD 방법으로 c-BN박막을 증착하였다⁷⁾. 또한 스퍼터링 방법으로도 c-BN박막을 얻으려는 연구가 많이 진행되고 있다⁸⁻¹⁰⁾. 스퍼터링에 의한 방법은 낮은 온도에서 박막을 성장시킬 수 있으므로, 금속전극이나 열에 민감한 재료위에 박막을 증착시킬 때 매우 적합하고 비교적 큰 면적에 박막을 증착시킬 경우 유리하다⁸⁾.

본 연구에서는 BN타겟을 이용하는 RF스퍼터링법을 이용하여 Si기판위에 BN 박막을 증착시켰다. 특히, 박막증착시 기판에 충돌하는 이온 입자들이 c-BN 결합형성에 어떠한 영향을 주는가를 알아보기 위하여 기판쪽에 바이어스전압을 걸어 주었다. 여러가지 바이어스 전압하에서 c-BN을 얻는 가장 양호한 조건을 구하였으며, 그 조건하에서 BN박막

을 형성시켰다. 기판 바이어스 전압을 가하여 증착된 BN박막의 상, 화학조성 및 미세구조 등을 분석하여 기판 바이어스 전압을 가하지 않은 경우와 비교하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 스퍼터링 장치는 최대출력 600W의 RF 마그네트론 스퍼터링장치로서 기판쪽에 최대출력 300W의 RF generator를 별도로 장착하여 기판에 바이어스전압을 걸 수 있도록 하였다. 사용된 기판은 (100)면으로 절단된 Si wafer를 사용하였고, 챔버에 장착하기 전에 트리클로로에틸렌, 아세톤, 에틸알코올을 사용하여 초음파세척을 행하였다. 스퍼터링을 하기전에 셔터를 닫은 상태에서 타겟과 기판쪽에 파워를 주어 타겟과 기판을 20분간 스퍼터에칭하여 세척하였다. 기판의 온도는 200°C를 유지하게 하였다. 초기진공도는 7×10^{-6} torr이며 증착압력은 1.0×10^{-2} torr로 하였다. 기판 바이어스전압을 변화시켜가면서 BN박막을 증착한 후에 c-BN결합형성에 유리한 기판 바이어스전압 조건을 FTIR로 결정하였다.

그 후 최적이라고 판단된 기판 바이어스 전압조건에서 증착된 BN박막과 기판 바이어스전압을 가하지 않은 조건에서 증착한 BN 박막을 비교 및 분석하였다. 박막의 증착시간은 1시간으로 하였으며 dektak(Veeco사 제품)으로 두께를 측정된 결과, 증착된 박막의 두께는 기판 바이어스전압을 걸어준 경우는 약 950 Å 이고 걸어주지 않은 경우는 약 1300 Å 이었다. GXR드와 TEM분석을 통하여 증착된 BN박막의 결정성과 상을 비교하였다. TEM 분석을 위한 시편은 KBr기판위에 BN박막을 증착시킨 후 증류수에 넣어 박막과 기판을 분리하였다. AES분석을 행하여 박막의 조성을 알아보았고, SEM분석을 통하여 박막의 형상을 관찰하였다. Ellipsometry를 사용하여 박막의 굴절률을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

질소분압과 기판 바이어스전압에 따른 BN박막의 결합특성을 조사하기 위하여 FTIR분석을 수행하였다. 화학양론적인 c-BN박막의 특징은 자외선과 가시광선에 투명하며, 적외선의 특징 파장에 대하여 흡수피크를 나타낸다. h-BN은 (0001)면에서 B-N결합의 stretching vibration에 의한 넓은 비대칭 흡수피크($\nu=1380\text{cm}^{-1}$)와 B-N-B결합의 bending vibration에 의한 약한 흡수피크($\nu=780\text{cm}^{-1}$)를 가지며, c-BN은 $\nu=1080\text{cm}^{-1}$ 에서 커다란 흡수피크를 나타낸다.

Fig. 1은 FTIR결과이며 (a)와 같이 100V bias 전압에 스퍼터링 가스로 Ar만을 사용한 경우로서 1383cm^{-1} 과 795cm^{-1} 부근에서 h-BN의 적외선 흡수피크 이외에 1080cm^{-1} 부근에서 비교적 커다란 피크를 보이고 있다. 따라서 이 경우 BN박막은 h-BN과 c-BN결합의 혼합상으로 c-BN결합이 상당량 포함되어 있다고 생각된다. 그러나 이 경우 시편을 대기중에 노출시키는 경우 박막이 기판에서 쉽게 박리되는 현상이 발생한다. 이를 방지하기 위하여 스퍼터링 가스에 10% N_2 를 첨가시키면 c-BN피크는 작아지나 박리현상을 억제시켜 대기중에서 장시간 보관이 가능하다. 따라서 (b)와 같이 바이어스 전압을 가하여 주지않고, 10% N_2 를 첨가시에는 1080cm^{-1} 의 c-BN적외선 특성피크가 없이 h-BN결합만이 박막내에 존재한다. 그러나 100V의 기판 바이어스 전압과 10% N_2 를 첨가시에는 c-BN의 특성피크가 나타나고 있다. 본 실험 조건의 결과에서는 기판바이어스 전압이 100V인 경우 가장 c-BN 피크가 크게 나타났다. 증착압력도 박막의 박리현상에 영향을 미치는 것을 알 수 있는데 질소를 첨가한 경우도 증착압력이 1.0×10^{-2} torr보다 낮은 경우에는 대기중에서 박리가 발생한다. 이처럼 박리가 발생하는 원인은 박막증착시 기판에 충돌하는 이온입자들에 의하여 발생하는 압축잔류응력 때문이라고 판단된다. 즉 압축잔류응력

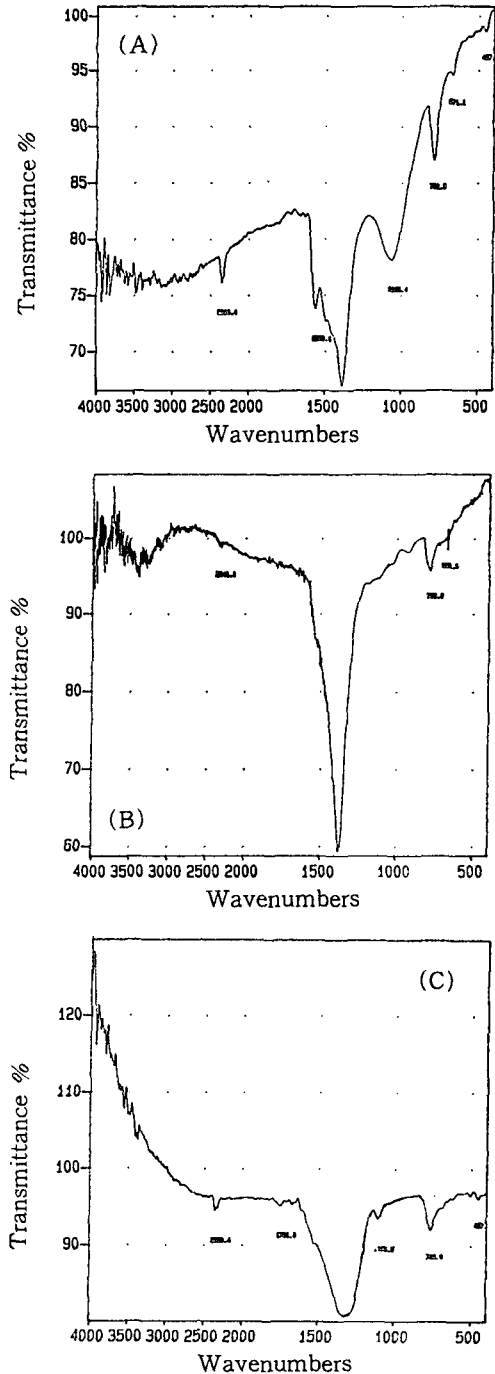


Fig. 1 FTIR spectra of BN films on Si
 a) Bias voltage 100 V, 100% Ar
 b) No bias, 90% Ar + 10% N_2
 c) Bias voltage 100 V, 90% Ar + 10% N_2

은 스퍼터링 가스(Ar)와 타겟원자(B와 N)에 의하여 발생하는데, 특히 Ar의 역할이 크다고 생각된다. 그러나 100% Ar에 비하여 90% Ar+10% N₂의 경우에는 10% N₂원자의 일부가 BN형성에 기여할 것으로 생각된다. 따라서 BN형성에 기여하지 못한 N₂만이 기판을 때리는 역할을 하므로 100% Ar보다는 90% Ar+10% N₂의 경우에 압축잔류응력이 적을 것으로 생각된다. 따라서 박리현상이 감소한 것으로 생각된다. 박막의 박리현상을 광학현미경으로 관찰한 결과가 Fig. 2이다. 따라서 c-BN결합형성에 유리한 조건은 Ar가스를 사용하고 낮은 증착압력이어야 한다는 것을 알 수 있다.

GXRD와 TEM분석결과에 의하면 증착된 BN 박막은 기판 바이어스 전압을 가한 경우와 가하지 않은 경우 모두 비정질이라는 것을 알 수 있다. X선 회절분석결과에 따르면 Fig. 3과 같이 기판 바이어스전압을 가한 경우는 c-BN(111)에 해당하는 피크가, 기판 바이어스전압을 가하지 않은 경우에는 h-BN(200)에 해당하는 피크가 넓고 낮게 나타나는 것을 알 수 있다. TEM회절링 사진분석결과에 의하면 Fig. 4와 같이 링의 모양이 넓고 희미한 것으로 보아 주로 nanocrystal상 혹은 비정질 상이라는 것을 알 수 있으며, 이는 X선 분석결과와도 일치한다. 회절링이 넓은 경우 c-BN상과 h-BN상에 해당하는 링이 크게 차이를 보이지 않기 때문에 어느 면인가를 확실히 구분하기는 힘들다. 그러나 기판 바이어스를 가하지 않은 경우 h-BN만이 존재하며 이 경우 첫번째링은 (002)면, 두번째링은 (100), (101)면, 세번째링은 (104), (110)면에 해당한다. 그러나 기판 바이어스가 가해지는 경우에는 두번째링에 c-BN의 (111)면과 세번째링에 (220)면이 추가될 수 있다.

이상의 결과를 종합하면 기판 바이어스 전압을 가하지 않은 경우는 약간의 결정성을 띤 비정질 h-BN박막이 증착되는 것을 알 수 있고, 기판 바이어스전압을 가한 경우에는 박막의 구조가 h-BN결

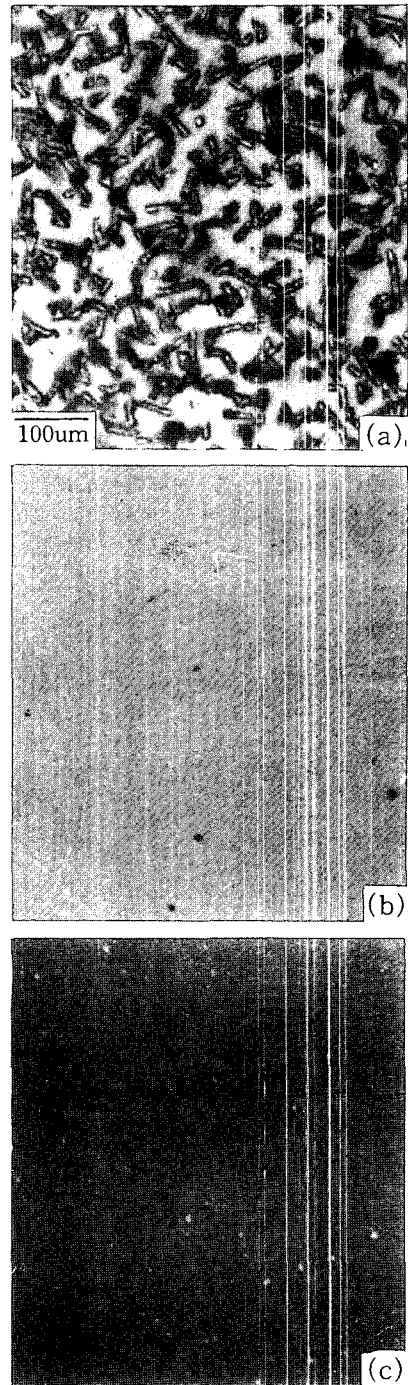


Fig. 2 Optical microscopic picture of BN film on Si
 a) Bias voltage 100 V, 100% Ar
 b) No bias, 90% Ar + 10% N₂
 c) Bias voltage 100 V, 90% Ar + 105 N₂

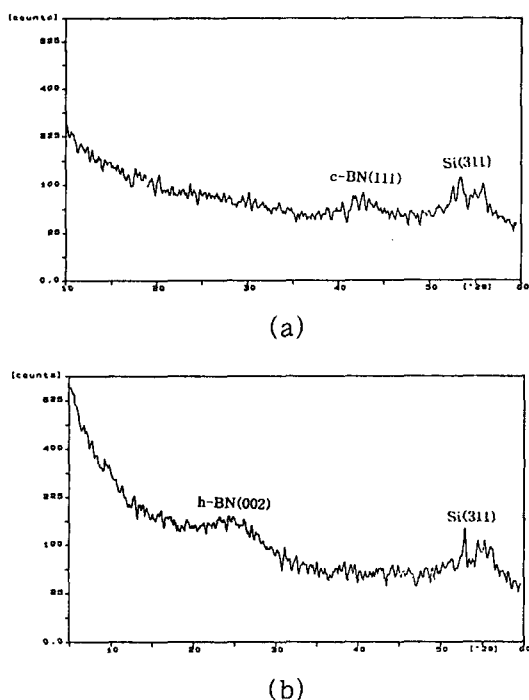


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of BN film on Si
 a) Bias Voltage 100 V, 90% Ar + 10% N₂
 b) No bias voltage, 90% Ar + 10% N₂

합을 하고 있는 비정질 기지속에 약간의 결정성을 띤 c-BN결합으로 이루어진 부분이 존재하는 구조로 되어 있는 것을 알 수 있다.

굴절률 측정결과 기판 바이어스를 가한 경우에는 굴절률이 1.75이고, 기판 바이어스를 가하지 않은 경우는 1.59이다. 문헌에 보고된 바에 따르면, 순수한 결정질 c-BN의 굴절률은 2.12, 순수한 결정질 h-BN인 경우는 1.72, 비정질 BN박막인 경우 1.6정도이다. 따라서 박막의 굴절률이 기판 바이어스전압을 가한 경우 더 높게 나오는 이유는 박막내에 c-BN이 존재하는 것과 기판에 충돌하는 이온입자들에 의하여 박막이 더 치밀하여진 것에 기인한다고 생각된다. 박막의 구조가 치밀하여진 것은 SEM 분석의 결과와도 일치한다. SEM 분석결과 박막의 구조는 기판 바이어스 전압을 가하지 않은 경우에는 주상정형태의 nanocrystal상으로 보이는 것을 알 수 있다. 그러나 기판 바이어스를 가한 경우에는 박막이 치밀하여진 것을 알 수 있고, 뚜렷한 구조는 보이고 있지 않은 것을 알 수 있다. 이러한 현상도

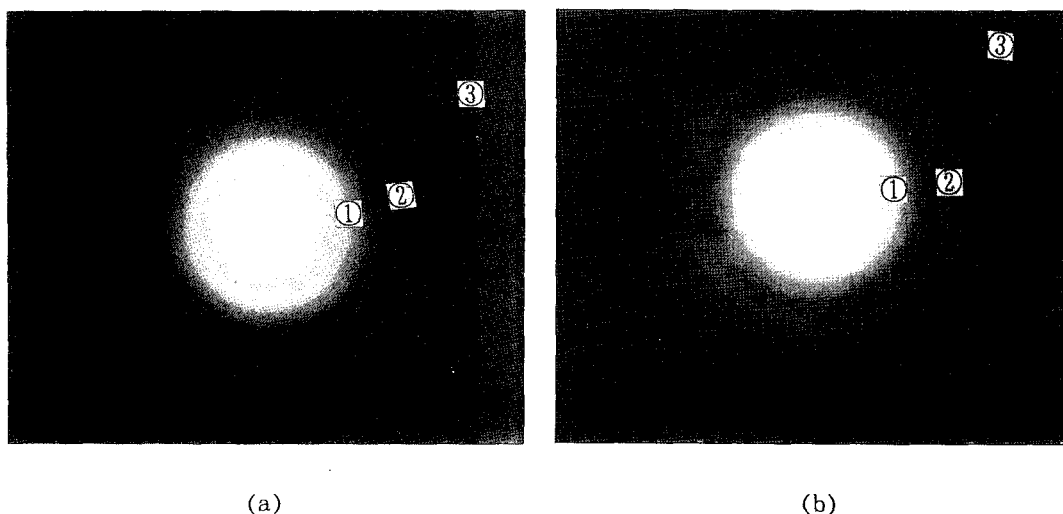
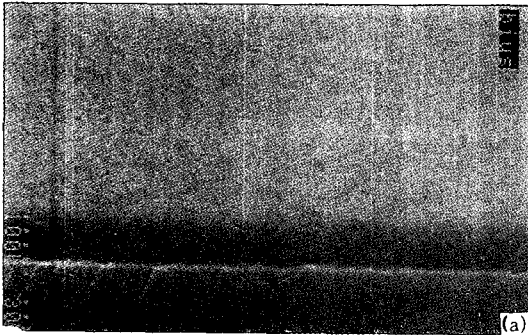


Fig. 4 TEM patterns of BN Films

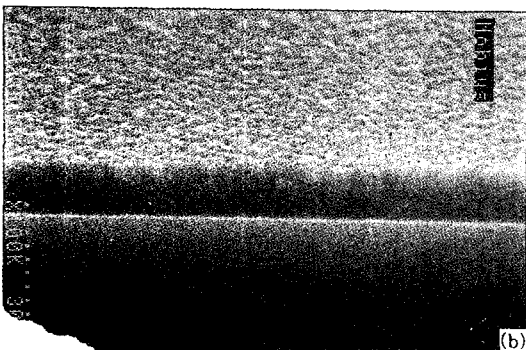
- a) Bias voltage 100 V, 90% Ar + 10% N₂
 b) No bias, 90% Ar + 10% N₂

역시 기판에 충돌하는 이온입자들의 영향때문이라고 판단된다. 즉 bias가 가하여지지 않은 경우에는 타겟원자가 기판에서 BN박막을 형성하면서, BN 표면의 요철상태가 그대로 유지된 상태에서 계속 박막이 성장하므로 내부에 미세한 porosity가 잔존할 수 있다. 그러나 bias를 가하면 이온화된 스퍼터링가스가 박막을 때리므로 표면요철부가 둔화되고 미세한 porosity발생을 억제시킬 수 있다. 따라서 치밀한 박막구조를 얻었다고 생각된다. SEM 분석 결과는 Fig. 5와 같다.

박막의 조성은 AES분석결과 B와 N의 비가 1.7-1.8:1 정도로 B가 더 많이 포함되어 있는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 B와 BN의 혼합상인 것으로 생각되며, 여기서 B와 BN은 결정상



(a)



(b)

Fig. 5 SEM picture of BN film on Si (45% tilting)

- a) Bias voltage 100 V, 90% Ar+10% N₂
 b) No bias voltage, 90% Ar+10% N₂

태라기보다는 nanocrystal상 혹은 비정질상태로 존재하는 것으로 생각된다. 이것은 기판 바이어스 전압을 가한 경우와 가하지 않은 경우 모두 비슷하게 측정되므로 기판 바이어스전압이 B와 N의 조성비에 미치는 영향은 크지 않다고 판단된다.

4. 결 론

증착된 BN박막은 기판 바이어스전압을 가한 경우, c-BN 결합과 h-BN 결합의 비정질혼합상인 것으로 생각된다. 기판 바이어스전압을 가하지 않은 경우에는 순수 h-BN 결합의 nanocrystal상 혹은 비정질상인 것으로 생각된다. 스퍼터링가스로 Ar만을 사용하였을 경우에는 c-BN 결합형성에는 유리하지만 대기중에서 박리가 발생하므로 장시간 보관이 불가능하다. 따라서 c-BN양은 유지하면서 박리가 발생하지 않게 하는 방법이 강구되어야 한다.

후 기

본 연구는 1995년도 연세대학교 학술연구비의 지원을 받았다.

참 고 문 헌

1. J. J. Pouch and S. A. Alterovitz : Synthesis and Properties of Boron Nitride, Trans Tech Publications, Switzerland, (1990), 1
2. D. J. Kester, K. S. Ailey, R. F. Davis and K. L. More : J. Mater. Res., 8(6) (1993) 1213
3. D. J. Kester and R. Messier : J. Appl. Phys., 72(2) 1992 504
4. T. Yoshio Y. Kawate and Y. Hirai : J. Vac. Sci. Tech., A8(4) (1990) 3168
5. J. P. Riviere, Y. Pacaud and M. Cahoreau : Thin Solid Films, 227 (1993) 44
6. T. Wada and N. Yamashita : J. Vac. Sci. Tech., A(10)3 (1992) 515

7. F. Zhang, Y. Guo, Z.Song and G.Chen :
Appl. Phys. Lett. 65(8) (1994) 971
8. M. D. Wiggins, C. R. Aita and F.S.
Hickernell : J. Vac. Sci. Tech.,A(2) (1984)
322
9. M. Mieno and T. Yosida : Jpn. J. of Appl.
Phys., 29(1990) L1175-L1177
10. W. Gissler, J.Haupt, T. A. Crabb, P.N.Gib-
son and D.G.Rickerby : Mater. Sci. Eng.,
A139 (1991) 284